

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C09J 4/00, C08F 222/32</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/09106</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>25. Februar 1999 (25.02.99)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/05051</b>		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>8. August 1998 (08.08.98)</b>			
(30) Prioritätsdaten: <b>197 35 782.2 18. August 1997 (18.08.97) DE</b>		<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): MISIAK, Hanns, Roland [DE/DE]; Schulstrasse 5, D-30974 Wennigsen (DE). GRUBER, Werner [DE/DE]; Franz-Karl-Kremer-Strasse 7, D-41352 Korschenbroich (DE). BEHN, Dagmar [DE/DE]; Rathelbeckstrasse 276, D-40627 Düsseldorf (DE). GOLOBOV, Yuri [RU/RU]; Vavilovstrasse 28, V334, Moscow 11783 (RU).			

**(54) Title:** THERMOSTABLE CYANOACRYLATE ADHESIVES**(54) Bezeichnung:** THERMOSTABILE CYANACRYLAT-VERKLEBUNGEN**(57) Abstract**

The invention relates to the use of thermostable cyanoacrylate adhesives containing additives of equimolar combinations of diisocyanates and bisphenols. Said adhesives improve the capacity of the resulting adhesive bonds to resist heat. The storage stability of these compositions remains intact and the hardening time is not significantly extended.

**(57) Zusammenfassung**

Verwendung von Cyanacrylat-Klebstoffen, die Zusätze von equimolaren Kombinationen aus Diisocyanaten und Bisphenolen enthalten, verbessern die Wärmebeständigkeit derartig hergestellter Klebeverbindungen, ohne daß die Lagerstabilität dieser Zusammensetzungen beeinträchtigt wird oder daß die Abbindezeit signifikant verlängert wird.

***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PL	Polen		
CN	China	KZ	Kasachstan	PT	Portugal		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SE	Schweden		
EE	Estland			SG	Singapur		

## Thermostabile Cyanacrylat-Verklebungen

Die Erfindung betrifft eine Cyanacrylat-Klebstoff-Zusammensetzung mit verbesserter Wärmebeständigkeit sowie deren Herstellung und Verwendung.

Cyanacrylat-Klebstoffe sind einkomponentige Reaktionsklebstoffe auf der Basis von monomeren 2-Cyanoacrylsäureestern. Sie haben sich den Markt durch ihre äußerst schnelle Aushärtung erobert, je nach Klebstoffzusammensetzung, Substrat und Geometrie der Klebefuge beträgt die Aushärtung nur wenige Sekunden. Die resultierenden Eigenschaften der Verklebung erfüllen viele der in der industriellen Praxis gestellten Anforderungen. Trotzdem sind sie in speziellen Anwendungsfällen noch Verbesserungsbedürftig. Bekanntlich haben die Cyanacrylate eine sehr niedrige Ceiling-Temperatur. Aus diesem Grunde ist z.B. schon bei längerer Temperaturbelastung der Verklebung um 100 °C eine Depolymerisation möglich, deshalb vertragen mit herkömmlichen Cyanacrylat-Klebstoffen gefügte Verklebungen keine längeren Temperaturbelastungen von mehr als 80 °C.

Es gibt bereits mehrere Vorschläge, die Temperaturbelastbarkeit von Cyanacrylat-Verklebungen zu verbessern. Gemäß der DE 3220591 erhält man Cyanacrylat-Klebstoffe mit verbesserten thermischen Eigenschaften, wenn man a) mindestens polymerisierbares Cyanacrylat-Monomer, b) etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% mindestens eines polymerisierbaren Acrylatesters und c) etwa 0,1 bis 20 Gew.-% eines Zusatzes wie z.B. Maleinimid zu einer Klebstoffzusammensetzung mischt.

Gemäß der EP-A-579476 sollen cyclische oder lineare Schwefelverbindungen der allgemeinen Formel



in einer Menge von etwa 0,1 bis 10 Gew.-% zu den Cyanacrylaten zugegeben werden.

Die WO 94/15907 beschreibt Cyanacrylat-Klebstoffe mit verbesserter Beständigkeit gegen Wärme und Feuchtigkeit. Dort wird vorgeschlagen, den Cyanacrylat-Monomeren lineare Polymere auf der Basis von Polyisobutylen oder Polyalkylmethacrylaten mit Cyanacrylat-Endgruppen zuzufügen. Konkrete Angaben über die Klebstoff-Zusammensetzung und ihre Klebeeigenschaften werden nicht gemacht.

Die DE-A-19519958 beschreibt Cyanacrylat-Klebstoffe mit verbesserter Wärmebelastbarkeit. Gemäß der Lehre dieser Schrift soll den üblichen Monocyanacrylsäureestern noch eine wirksame Menge eines Biscyanacrylates zugefügt werden. Dabei sollen die Biscyanacrylate durch Reaktion von 2-Cyanacrylsäure oder deren Alkylester mit Diolen in Gegenwart von Sulfonsäuren als Katalysator in Lösung hergestellt werden. Dieser Zusatz von Biscyanacrylaten erhöht zwar die Wärmebeständigkeit derartiger Klebstoffe, zur Erzielung der notwendigen Lagerstabilität der Klebstoff-Zusammensetzungen müssen die Biscyanacrylate jedoch eine sehr hohe Reinheit besitzen. Dies bedeutet, daß ihre Herstellung aufwendig und daher nicht sehr wirtschaftlich ist.

Die noch unveröffentlichte DE 19640202 schlägt den Zusatz von 2-Cyanopentadiensäurealkylestern zu einem üblichen monomeren 2-Cyanacrylsäureester oder Mischungen von 2-Cyanacrylsäureestern vor. Zusätzlich soll noch eine wirksame Menge an mindestens einem Alkylen-bis(2-cyanopentadienoat) vorhanden sein. Es wird darauf hingewiesen, daß die Alkylen-bis(2-cyanopentadienoate) besonders rein sein müssen.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ergab sich als Aufgabe, einen Cyanacrylat-Klebstoff bereitzustellen, der eine deutliche Erhöhung der Temperaturbelastbarkeit derartig hergestellter Verklebungen gewährleistet. Weiterhin soll dieser Klebstoff gegenüber den herkömmlichen Cyanacrylat-Klebstoffen ein unverändert gutes Lagerverhalten besitzen und trotzdem eine akzeptable kurze Aushärtungszeit ermöglichen.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen darin, daß die Cyanacrylat-Klebstoff-Zusammensetzung neben mindestens

einem üblichen Monocyanoacrylsäureester noch Di- oder Polyisocyanate und Bisphenole enthält.

Unter „üblichen Monocyanoacrylsäureester“ sind folgende Stoffe der allgemeinen Formel I zu verstehen:



In ihr ist R eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxyalkyl-, Aralkyl- oder Haloalkylgruppe, insbesondere eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Allyl-, Methallyl-, Crotyl-, Propargyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Phenyl-, Cresyl-, 2-Chorethyl-, 3-Chlorpropyl-, 2-Chlorbutyl-, Trifluorethyl-, 2-Methoxyethyl-, 3-Methoxybutyl- und 2-Ethoxyethylgruppe. Die vorgenannten Cyanoacrylate sind dem Klebstofffachmann bekannt, vgl. Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Band. A1, S. 240, Verlag Chemie Weinheim (1985) sowie US-PS 3 254 111 und US-PS 3 654 340. Bevorzugte Monomere sind die Allyl-, Methoxyethyl-, Ethoxyethyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Butyl-Ester der 2-Cyanoacrylsäure. Die Monocyanoacrylsäureester stellen den größten Gewichtsanteil der polymerisierbaren Monomeren im Klebstoff dar.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Isocyanat-Verbindungen finden bevorzugt die folgenden Diisocyanate Verwendung:

4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Gemisch der isomeren MDI, Toluylendiisocyanat (TDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-Trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) m- oder p-Tetramethylxylen-diisocyanat(m- oder p-TMXDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat ( $\text{H}_{12}$  MDI), Dimerfettsäure-Diisocyanat oder deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt ist dabei das MDI. Außerdem lassen sich auch Polyisocyanate mit höherer Funktionalität als 2 einsetzen, beispielhaft erwähnt sei das aus der DE-1285988 bekannte Phosphoryl-triisocyanat sowie der Thiophosphorsäure-tris-(p-isocyanto-phenylester), das Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat sowie die verschiedenen isomeren trifunktionellen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (MDI).

Bisphenole im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die aromatischen Dihydroxyverbindungen wie Bisphenol A, Bisphenol F, Bis(hydroxy-diphenyl), Isomere des Dihydroxynaphthalin (isomerenrein oder Mischung mehrerer Isomerer), Isomere des Dihydroxyanthracens (isomerenrein oder Mischung mehrerer Isomerer), Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan oder deren Mischungen.

Die Mischung aus Diisocyanat und Bisphenol wird der Cyanacrylat-Klebstoff-Mischung in Mengen von 2 bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% zugesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist ein Bereich von 2 bis 10 Gew.-%. Vorzugsweise liegen die Di- oder Triisocyanate und die Bisphenole in gleichen molaren Mengen vor.

Weiterhin kann die Klebstoff-Zusammensetzung weitere an sich bekannte Additive enthalten wie z.B. Weichmacher, Verdicker, Stabilisatoren, Farbstoffe, Beschleuniger usw. Vorzugsweise enthält der Klebstoff an sich bekannte Stabilisatoren wie z.B. Hydrochinon und/oder Schwefeldioxid und/oder Bortrifluorid. Auch können bei dem Einsatz des Klebstoffes zur Herstellung von Verklebungen an sich bekannte Primer zur Oberflächenvorbehandlung der Substrate eingesetzt werden.

Der Klebstoff wird wie üblich durch Mischen der Komponenten hergestellt, vorzugsweise durch Lösen der jeweiligen Zusätze bei Raumtemperatur. Die Lagerstabilität der neuen Klebstoffe beträgt bei 60 °C mehr als 3 Tage, was einer Lagerstabilität von über 3 Monaten bei Raumtemperatur entspricht.

Der erfindungsgemäße neue Cyanacrylatklebstoff eignet sich besonders für Verklebungen mit hohen thermischen Anforderungen z.B. zum Verkleben von elektrischen und elektronischen oder optischen Bauteilen. Die so verklebten Substrate weisen die folgenden Vorteile gegenüber mit herkömmlichen Cyanacrylaten verklebten Substraten auf:

- eindeutige Erhöhung der Temperaturbelastbarkeit der Cyanacrylat-Verbindungen
- Verbesserung der Temperaturbeständigkeit (Durability) von mit Cyanacryatklebstoffen verklebten Verbindungen
- Reduzierung der Sprödigkeit typischer Polycyanacrylate durch den Einbau weniger spröder Polyurethane in die Polymermatrix
- Erzielung elastifizierter (toughened) Cyanacrylate, da durch die Auswahl des Bisisocyanates flexiblere Polyurethane möglich sind
- die Haftung zu verschiedenen Materialien, insbesondere Kunststoffen wird durch den in situ generierten Polyurethananteil deutlich verbessert
- Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Cyanacryatklebstoffe bei gleichzeitiger Reduzierung der Herstellkosten, da die erfundungsgemäßen Zusätze preiswerter sind als die gemäß Stand der Technik vorgeschlagenen Bis-cyanacrylate oder Cyanopentadienoate.

Vorteilhaft ist weiterhin, daß durch die erfundungsgemäßen Zusätze die Polymerisationsgeschwindigkeit – d.h. die Abbindegeschwindigkeit z.B. an EPDM-Substraten – nur unwesentlich verlängert wird, beispielsweise von 3 Sekunden auf 5 Sekunden. Außerdem wird die Lagerstabilität der Klebstoffzusammensetzung nur unwesentlich beeinträchtigt.

Die Erfahrung wird nun anhand von Beispielen im einzelnen erläutert:

Beispiele 1 bis 7:

Zu einem handelsüblichen mit Polymethylmethacrylat als Verdicker versetzten Cyanacrylsäureethylester, der auf übliche Weise stabilisiert war (Sicomet 63, Firma Sichel) wurden 2,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% von equimolaren Mengen an 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat + Bis(4-hydroxyphenyl)sulphon (M/S) bzw. 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat + Bisphenol-A (M/A) bzw. Toluylendiisocyanat (TDI) + Bisphenol-A (T/A) hinzugefügt und homogen gelöst. Eine dreitägige Lagerung dieser Zusammensetzungen bei 60 °C bewirkte keine signifikante Viskositätserhöhung, d.h. es

ist davon auszugehen, daß diese Mischungen mindestens 3 Monate bei Raumtemperatur lagerstabil sind.

Es wurden Verklebungen von sandgestrahlten Aluminiumblechen hergestellt, an denen Zugscherfestigkeiten nach Raumtemperaturlagerung sowie nach thermischer Belastung der Verklebung durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse der Zugscherfestigkeitstests sind in der nachfolgenden Tabelle im Vergleich zu nicht modifizierten Sicomet 63 aufgeführt.

**Tabelle 1:**

Beispiel	Zusammensetzung <sup>1</sup>	RT <sup>2</sup>	130°C <sup>3</sup>	130/130°C <sup>4</sup>
1	2,5 %M/S	9	3	1,3
2	5 % M/S	6	2	2
3	2,5 % M/A	15,9	1,2	1,7
4	5 % M/A	14,8	1,5	2,6
5	10 % M/A	15,8	2,2	0,7
6	2,5 % T/A	10,3	1,2	0,7
7	5 % T/A	10,8	1,4	0,9
Vergleich	Sicomet 63 unmodifiziert	15,5	0,6	0,9

- 1.) Zusatz von x Gew.-% einer **equivalenten** Menge an Diisocyanat und Bisphenol
- 2.) Zugscherfestigkeit in N/mm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur
- 3.) Aufheizen der verklebten Substrate auf 130 °C und Bestimmung der Zugscherfestigkeit in N/mm<sup>2</sup>
- 4.) Aufheizen der verklebten Substrate auf 130 °C und Lagern 1 Tag bei 130 °C, danach Bestimmung der Zugscherfestigkeit

Aus den vorstehenden Versuchen geht deutlich hervor, daß die Cyanacrylatklebstoff-Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäßen Zusätze von Diisocyanat und Bisphenol enthalten bei hohen Temperaturen eine signifikant höhere Zugscherfestigkeit aufweisen als die unmodifizierten Verklebungen.

**Patentansprüche**

- 1.) Cyanacrylat-Klebstoff-Zusammensetzung auf der Basis von Estern der Cyanacrylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß sie Diisocyanate und Bisphenole enthält.
- 2.) Cyanacrylat-Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Diisocyanate und Bisphenole in gleichen molaren Mengen vorliegen.
- 3.) Cyanacrylat-Klebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß er bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% einer equimolaren Mischung aus Diisocyanat und Bisphenol enthält.
- 4.) Cyanacrylat-Klebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ausgewählt wird aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Gemisch der isomeren MDI, Toluylendiisocyanat (TDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-Trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) m- oder p-Tetramethylxylen-diisocyanat(m- oder p-TMXDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat ( $H_{12}$  MDI), Dimerfettsäure-Diisocyanat oder deren Mischungen.
- 5.) Cyanacrylat-Klebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bisphenol ausgewählt wird aus Bisphenol A, Bisphenol F, Bis(hydroxy-diphenyl), Isomere des Dihydroxynaphthalin (isomerenrein oder Mischung mehrerer Isomerer), Isomere des Dihydroxyanthracens (isomerenrein oder Mischung mehrerer Isomerer), Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan oder deren Mischungen.

- 6.) Verwendung der Cyanacrylat-Klebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 zum thermostabilen Verkleben von elektrischen, elektronischen oder optischen Bauteilen.
- 7.) Verfahren zur Herstellung von Cyanacrylat-Klebstoffen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß einer nach herkömmlichen Verfahren hergestellten Zusammensetzung von Estern der Cyanacrylsäure Diisocyanate und Bisphenole durch Mischen und/oder Auflösen zugefügt werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intell. Int'l Application No  
PCT/EP 98/05051

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C09J4/00 C08F222/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C09J C09D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 634 644 A (IRVING EDWARD ET AL) 6 January 1987 see the whole document, especially resin composition I and examples with cyanoacrylates. ---	1,4-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 263, 22 July 1988 & JP 63 046282 A (SEMEDAIN KK), 27 February 1988 see abstract see also Derwent abstract 88-095580 ---	1,4,6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 291, 3 June 1994 & JP 06 057215 A (TAOKA CHEM. CO., LTD.), 1 March 1994 see abstract -----	1,5,6

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

10 December 1998

23/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bettels, B

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Internat'l Application No

PCT/EP 98/05051

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4634644 A	06-01-1987	CA 1246384 A	EP 0146505 A	JP 60158441 A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05051

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C09J4/00 C08F222/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09J C09D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 634 644 A (IRVING EDWARD ET AL) 6. Januar 1987 siehe gesamtes Dokument, insbesondere Harzzusammensetzung I sowie Beispiele mit Cyanoacrylaten ---	1, 4-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 263, 22. Juli 1988 & JP 63 046282 A (SEMEDAIN KK), 27. Februar 1988 siehe Zusammenfassung siehe auch Derwent abstract 88-095580 ---	1, 4, 6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 291, 3. Juni 1994 & JP 06 057215 A (TAOKA CHEM. CO. LTD.), 1. März 1994 siehe Zusammenfassung ----	1, 5, 6

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist  
 "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist  
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht  
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Dezember 1998	23/12/1998
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Bettels, B

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen

**PCT/EP 98/05051**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4634644 A	06-01-1987	CA 1246384 A EP 0146505 A JP 60158441 A	13-12-1988 26-06-1985 19-08-1985